

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-338796

(P2002-338796A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	7-71-1* (参考)
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	Z B P 4 J 0 0 2
C 0 8 K 7/00		C 0 8 K 7/00	
9/04		9/04	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-150550(P2001-150550)

(22) 出願日 平成13年5月21日 (2001. 5. 21)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 北園 英一

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 兼子 博章

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性ガスバリア材料

(57) 【要約】

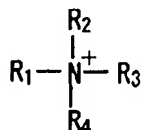
【課題】 本発明の目的は、ガスバリア性に優れた生分解性材料、特に高いガスバリア性を有する生分解性ポリエステル材料を提供することにある。

【解決手段】 乳酸を主たる繰返し単位とするポリエステル中に、有機オニウムイオンで処理された膨潤性層状珪酸塩を分散した生分解性ガスバリア材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸を主たる繰返し単位とするポリエステル及び膨潤性層状珪酸塩からなる生分解性ガスバリア材料。

【請求項2】 膨潤性層状珪酸塩は、有機オニウムイオンで処理されたものである、請求項1記載の生分解性ガスバリア材料。



*

(1)

(上記式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立に、炭素数1～30のアルキル基またはポリアルキレンオキサイド基である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

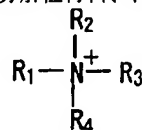
【発明の属する技術分野】本発明は乳酸を主たる繰返し単位とするポリエステルからなる生分解性ガスバリア材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、循環型社会へ適応するために生分解性ポリマーの研究が盛んに行われている。その中でもポリ乳酸は、生分解の観点以外に石油などの化石資源に代わる再生可能資源を原料とする点および透明性、安全性、安定性などの総合的な物性の高さの点から注目を浴びている新素材である(プラスチック, Vol52, No.1, 2001)。しかし、ポリ乳酸はこれまでの生分解性ポリマー共通の技術課題であったガスバリア性に関しては未だ不十分である(プラスチックエージ, Feb, 1999)。ガスバリア性を高める方法としては、無機物を含有する有機層をポリマー表面に塗工する方法がある(特開昭62-148532号公報, 特開昭64-43554号公報, 特開平3-93542号公報, 特開平7-247374号公報)。しかしこの方法は生産工程が多段階になり不効率であるという問題点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ガスバリア性に優れた生分解性材料、特に高いガスバリア性※



(1)

【0008】(式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立に、炭素数1～30のアルキル基またはポリオキシアルキレンオキサイド基である。)

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で使用する乳酸を主たる繰返し単位とするポリエステルとは、ポリ乳酸あるいはポリ乳酸に本発明の目的を損なわない範囲で公知のジ★50

*【請求項3】 有機オニウムイオンが、4級アンモニウムイオンである請求項2記載の生分解性ガスバリア材料。

【請求項4】 4級アンモニウムイオンが下記式(1)で示される請求項3記載の生分解性ガスバリア材料。

【化1】

※を有する生分解性ポリエステル材料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、無機物を含有する有機層をポリマー表面に塗工するような生産性に問題がある技術を用いず、生産性に優れた簡便な方法で、上記特性を有する材料を研究した。その結果、ポリ乳酸中に直接無機物を分散させることが重要であることを見出した。

【0005】さらに本発明者らは、かかる無機物として膨潤性層状珪酸塩を用い、これを、乳酸を主たる繰返し成分に有するポリエステル中に高度に分散することによりポリマーの生分解性及びガスバリア性を格段に向上させることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は次の通りである。

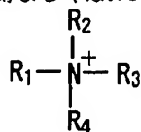
1. 乳酸を主たる繰返し単位に有するポリエステル及び膨潤性層状珪酸塩からなる生分解性ガスバリア材料。
2. 膨潤性層状珪酸塩は、有機オニウムイオンで処理されたものである、上記の生分解性ガスバリア材料。
3. 有機オニウムイオンが、4級アンモニウムイオンである上記の生分解性ガスバリア材料。
4. 4級アンモニウムイオンが下記式(1)で示される上記の生分解性ガスバリア材料。

【0007】

【化2】

★カルボン酸、ジオールおよびヒドロキシジカルボン酸等の共重合成分を導入したポリエステルのことを言う。ポリ乳酸のモノマーであるポリ乳酸は、L-乳酸、D-乳酸のいずれを含んでも構わない。共重合成分としては、例えば、テレフタル酸、オルトフタル酸、クロロフタル酸、ニトロフタル酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、

1,5-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリレンジカルボン酸、1,2-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-エタン、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルフォスフォニウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、オクタデカンジカルボン酸、ダイマー酸、マレイン酸及びフマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸などの環状脂肪族ジカルボン酸等のジカルボン酸、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタジオール、1,6-ヘキサレンジオール、1,8-オクタレンジオール、1,10-デカンジオール1,4-シクロヘキサレンジメタノール、1,3-シクロヘキサレンジメタノール、1,2-シクロヘキサレンジメタノール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA及び2,2-ビス(2'-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等のジオール、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4'-ヒドロキシ-ビフェニル-4-カルボン酸等のヒドロキシカルボン酸を例示することができる。共重合成分の導入量は特に制限はないが、ポリ乳酸の諸物性を維持するために少ない方が好ましい。好ましくはポリ乳酸のモノマー成分1モルに対して0.2モル以下であり、より好ましくは0.1モル以下である。 *



【0015】の構造である4級アンモニウムイオンが好ましい。上記式(1)中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立に、炭素数1〜30のアルキル基、ポリアルキレンオキシサイド基である。ここで、炭素数1〜30のアルキル基としては、炭素数1〜18のアルキル基が好ましい。ポリアルキレンオキシサイド基のアルキレン基としてはエチレン基等の炭素数2〜4のアルキレン基を挙げることができる。

【0016】上記式(1)で表される4級アンモニウムイオンにおいて、R₁、R₂、R₃及びR₄のうち、炭素数1〜18のアルキル基を3つまたは2つ持ち、ポリアルキレンオキシサイド基を1つまたは2つ持つものがポリエステルへの分散性等の点で好ましい。ポリアルキレンオ※50

* 【0010】ポリエステルの重合度は特に制限は無いが、好ましくは溶液粘度で0.5〜2.0の範囲のものを使用するのが良い。ポリエステルの末端構造も特に制限は無いが、必要に応じて末端封止等の化学修飾を実施しても構わない。ポリエステルを製造する触媒、重合方法、装置は特に制限は無く、公知のものを使用しうる。

【0011】本発明で使用される膨潤性層状珪酸塩は、陽イオン交換能を有しさらに層間に水を取り込んで膨潤する性質を示す層状珪酸塩である。例えば、スメクタイト系粘土鉱物としてヘクトライト、サポナイト、スチブンサイト、バイデライト、モンモリロナイト又はこれらの天然または化学的に合成したもの、又これらの置換体、誘導体、あるいは混合物が挙げることができる。また膨潤性マイカとしては、化学的に合成した層間に例えばLi、Naイオンを持った合成膨潤性雲母又はこれらの置換体、誘導体あるいは混合物が挙げることができる。

【0012】本発明では、上記膨潤性層状珪酸塩を有機オニウムイオンによって処理したものをを用いるのがよい。かかる処理により、膨潤性層状珪酸塩の層(面)間に有機オニウムイオンが挿入された形になり、該層間の距離が大きくなる。この有機処理がなされたことの確認方法としては、広角X線解析により膨潤性層状珪酸塩の(001)面の底面反射に由来する回折ピークから面間隔値を求めることが挙げられる。また、熱重量変化測定より有機含有量を求めることも挙げられる。

【0013】使用することのできる有機オニウムイオンとしては、例えば4級アンモニウムイオン、有機フォスフォニウムイオンを挙げることができる。この中で、下記式(1)

【0014】

【化3】

(1)

※キサイド基の鎖長としては、付加モル数で5〜15モルである。

【0017】4級アンモニウムイオンとしては、具体的にはドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オレイルトリメチルアンモニウムクロライド、ジドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジテトラデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライドドデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシ

ルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オレイルジメチルベンジルクロライド、ヒドロキシポリオキシエチレンドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ヒドロキシポリオキシエチレンテトラデシルジメチルアンモニウムクロライド、ヒドロキシポリオキシエチレンヘキサデシルジメチルアンモニウムクロライド、ヒドロキシポリオキシエチレンオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド、ヒドロキシポリオキシエチレンオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシポリオキシエチレンドデシルメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシポリオキシエチレンテトラデシルメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシポリオキシエチレンヘキサデシルメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシポリオキシエチレンオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシポリオキシエチレンオレイルメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシポリオキシプロピレンテトラデシルメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシポリオキシブチレンテトラデシルメチルアンモニウムクロライド、が挙げられる。

【0018】また4級フォスフォニウムイオンとしては、具体的にはテトラエチルフォスフォニウムブロミド、トリエチルベンジルフォスフォニウムクロライド、テトラ-n-ブチルフォスフォニウムブロミド、テトラ-n-ブチルフォスフォニウムクロライド、テトラ-n-ブチルフォスフォニウムアイオダイド、テトラ-n-ブチルフォスフォニウム-o,o-ジエチルフォスフォジチオネート、テトラ-n-ブチルフォスフォニウムベンゾトリアゾレート、トリ-n-ブチルメチルフォスフォニウムアイオダイド、トリ-n-ブチルオクチルフォスフォニウムブロミド、トリ-n-ブチルヘキサデシルフォスフォニウムブロミド、トリ-n-ブチルアリルフォスフォニウムブロミド、トリ-n-ブチルベンジルフォスフォニウムクロリド、トリ-n-ブチルオクチルエチルフォスフォニウムブロミド、テトラキスヒドロキシメチルフォスフォニウムスルフォネートが挙げられる。

【0019】膨潤性層状珪酸塩の有機オニウムイオンでの処理方法は、通常、膨潤性層状珪酸塩1重量部、有機オニウムイオン1~10重量部とを水中で混合した後、乾燥する。水の量は、膨潤性層状珪酸塩の1~100倍である。また混合するときの温度は、30℃~70℃であり、混合時間は0.5~2時間が好ましい。乾燥条件としては、70~100℃で3日間常圧乾燥、2日間真空乾燥が好ましい。

【0020】このようにして得られた、有機オニウムイオンで処理された膨潤性層状珪酸塩は、有機オニウムイオンと膨潤性層状珪酸塩との割合が、重量比で10:90~40:60であるものが、前記ポリエステル中への分散性が良好である。

【0021】本発明における膨潤性層状化合物のポリエステル中に占める割合(含有率)は、0.5~10重量%であることが好ましく、特に1~5重量%であるとより高い分散性が得られる。

【0022】上記膨潤性層状化合物をポリエステル中に分散させる方法としては、例えば膨潤性層状珪酸塩を、ポリエステルの重合時に添加し均一分散させるか、もしくは、ポリエステル、膨潤性層状珪酸塩を、熔融混練、または溶媒を用いた溶液分散により分散させる方法を採用することができる。

【0023】これら膨潤性層状化合物が分散しているかどうかは、X線解析で測定した膨潤性層状珪酸塩の(001)面の底面反射に由来する回折ピークが低射角にシフトし、面間隔に基づく回折ピークが実質的に消失すること、つまり面間隔距離が増大されている状態であることが、本発明の目的を達成する意味で好ましい。

【0024】また本発明で言う生分解とは、活性汚泥などで代表される通常の微生物の集合体(混合状態)により分解され、ポリエステルの溶液粘度が有意に低下することを意味する。生分解率が3週間で10%以上のものが好ましい。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、膨潤性層状珪酸塩を含有する、乳酸を主たる繰返し成分とするポリエステルが高いガスバリア性を示すことを見出した点が重要である。これは、この乳酸を主たる繰返し成分に有するポリエステル中に、膨潤性層状珪酸塩が高度に分散しているため、該ポリエステルのガスバリア性を向上させていると推定している。そして驚くべきことには、該ポリエステルの生分解性も向上した。

【0026】このように、本発明によれば、乳酸を主たる繰返し成分とするポリエステルと有機オニウムイオンで処理された膨潤性層状珪酸塩とからなるポリエステル組成物は、高いガスバリア性と生分解性を有し、かつさらに該ポリエステルの透明性を失うことなく機械強度の向上も期待されるため、生分解性ガスバリア性フィルムその他の材料として有用である。用途としては、例えば、農業用フィルム、種苗ポット、種子コーティングや園芸用ロープなどの農業・園芸用途、土のうやロープ、土質改良資材などの産業資材用途、さらにはガスバリア性が要求される食品用フィルムや飲料用ボトルなどの展開が考えられる。

【0027】

【実施例】以下の実施例により、本発明の詳細をより具体的に説明する。

(1) 用いた材料について

本実施例に使用したモンモリロナイトはNanocor社、ジヒドロキシポリオキシエチレンオレイルメチルアンモニウムクロライドは竹本油脂(株)、フェノール、1,1',2,2'-テトラクロロエタン、塩化メチレン、グルコース、

リン酸二水素化カリウム、バクトペプトンは関東化学(株)、ポリ乳酸は三井化学(株)製を使用した。

【0028】(2) 膨潤性層状珪酸塩の4級アンモニウムイオン処理

モンモリロナイト100 g、ジヒドロキシポリオキシエチレンオレイルメチルアンモニウムクロライド100 gに水10 Lを加え、室温で2時間攪拌を行い、ろ過により粗生成物を得た。さらに、水10 Lで3回洗浄を行った後、100℃で3日間熱風乾燥、2日間真空乾燥を行い4級アンモニウムイオン処理されたモンモリロナイトを得た。確認は、X線解析により行い、面間隔が12 Åから34 Åに変化したことを確認した。

【0029】なお、用いたジヒドロキシポリオキシエチレンオレイルメチルアンモニウムクロライドは付加モル数が15モルであった。これは、2つのポリオキシエチレンをあわせて1つのポリオキシエチレンとしてみたとき、オキシエチレン単位が15繰り返されていることを意味する。

【0030】(3) 4級アンモニウムイオン処理された膨潤性層状珪酸塩のポリ乳酸中への分散方法
ポリ乳酸970 g、モンモリロナイト(4級アンモニウムイオン処理)42 g(ポリ乳酸に対し3重量%)をルーダー(PCM-30、池貝鉄工(株))を用いて190℃で熔融混練することにより、ポリ乳酸中にモンモリロナイトを分散させた。

【0031】(4) 膨潤性層状珪酸塩の層間距離測定
膨潤性層状珪酸塩の層間距離は、広角X線解析装置(理学電機(株)CN2155)を用い、ポリ乳酸中の層状珪酸塩の(001)面の底面反射に由来する回折ピークより求めた。

【0032】(5) 活性汚泥の調整
JIS規格K6950中に記載の最適化試験培養液作成分法に従い、活性汚泥を調製した。この最適化試験培養液は、高度に緩衝化されており多くの無機栄養分を含んでいる。これは、試験試料の濃度が高い場合でも試験中の系のpHを一定に保つために必要である。この培養液は、リン約2,400 mg/l及び窒素50 mg/lを含有しており、このため2000 mg/l・有機炭素までの試験材料濃度に適切である。

【0033】具体的には、A溶液：無機リン酸二水素カリウム37.5 g、リン酸水素二ナトリウム二水和物87.3 g、塩化アンモニウム2 gを水に溶解し全量を1*

* 000 mlにする。B溶液：硫酸マグネシウム七水和物22.5 gを水に溶解し、全量を1000 mlにする。C溶液：塩化カルシウム二水和物36.4 gを水に溶解し、全量を1000 mlにする。D溶液：塩化鉄(II)六水和物0.25 gを水に溶解し、全量を1000 mlにする。そして、溶液Aを100 ml、溶液B～Dを1 ml、水を897 ml、炭素源としてバクトペプトン1 gを加え、試験培養液を調整する。

【0034】(6) 生分解性テスト

10 活性汚泥中にポリ乳酸を50℃で3週間、ばっ気を行いながら浸漬させた。

【0035】(7) 溶液粘度測定

ポリ乳酸をフェノール/1, 1', 2, 2'-テトラクロロエタン=60/40(重量比)溶媒に溶解し、35℃で測定を行った。

【0036】(8) ガスバリア性測定

JIS K7129B法に従い、40℃、90%RH条件下で水蒸気透過量を測定した。試験装置としては、PERMATRAN-W600(MOCON社)を使用した。

20 【0037】[実施例1] モンモリロナイトが3重量%分散されたポリ乳酸10 gを塩化メチレン90 gに溶解し、厚さ100 μmになるように、ガラス板上にキャストした。キャスト後室温で2時間、真空下40℃で8時間乾燥を行った。その後90℃で1時間ヒートセットし、X線解析によりモンモリロナイトのポリ乳酸中での分散性について評価を行った。また、活性汚泥中に50℃で2週間ばっ気を行いながら浸漬し、生分解性テストを行い浸漬前後でのポリマーの溶液粘度の変化により生分解性について評価を行った。さらにガスバリア性テストとして水蒸気透過試験を行った。

30 【0038】[比較例1] ポリ乳酸10 gを塩化メチレン90 gに溶解し、厚さ100 μmになるように、ガラス板上にキャストした。キャスト後室温で2時間、真空下40℃で8時間乾燥を行った。その後90℃で1時間ヒートセットし、活性汚泥中に50℃で2週間ばっ気を行いながら浸漬し、生分解性テストを行い浸漬前後でのポリマーの溶液粘度の変化により生分解性について評価を行った。さらにガスバリア性テストとして水蒸気透過試験を行った。

40 【0039】

【表1】

	層状珪酸塩の面間隔変化(Å)	生分解テスト前後での $\eta_{sp/c}$ 変化(生分解率)*	水蒸気透過量(g/m ² /d), 100 μm
実施例1	34.0 ⇒ 面間隔ピークの消失	1.25 ⇒ 0.86(31%)	62
比較例1	—	1.71 ⇒ 1.37(20%)	158

【0040】* 生分解率=(生分解前の $\eta_{sp/c}$ -生分解後の $\eta_{sp/c}$)/(生分解前の $\eta_{sp/c}$)

※実施例1及び比較例1より、膨潤性層状珪酸塩をポリ乳酸中に分散させてなるポリ乳酸複合材料は高い生分解性及

びガスバリア性を示すことが分かった。

フロントページの続き

(72)発明者 川口 武行

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
会社岩国研究センター内

Fターム(参考) 4J002 CF181 CF191 DJ006 FA016

FB086 GA00 GA01 GA02

GG00 GG01 GG02 GL00